

## 핏치계 Hollow 탄소섬유로부터 섬유상 활성탄소

채주승 · 고경렬 · 정종현\* · 이보성 · 유승곤

충남대학교 화학공학과  
\*한국원자력연구소 제염기술실  
(1992년 7월 13일 접수, 1992년 12월 3일 채택)

## Fibrous Active Carbon from Pitch-based Hollow Carbon Fiber

Joo-Seung Chae, Kyung-Ryeol Ko, Chong-Hun Jung\*, Bo-Sung Rhee and Seung-Kon Ryu

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764

\*Decontamination Dept., KAERI, P.O.Box 7, Taejeon 305-353

(Received 13 July 1992; accepted 3 December 1992)

### 요 약

석유 핏치로부터 hollow 탄소섬유를 만들고 이를 스팀으로 활성화하여 비표면적이 800-2100 m<sup>2</sup>/g인 새로운 타입의 흡착제, 중공활성탄소섬유(HACF)를 제조하였다. 이들의 등온흡착곡선은 모두 Type I을 보였다. 약 70%의 burn-off에서도 외부표면적은 전체표면적의 약 1.5% 미만이었으며, 이것은 내부 세공부피가 대단히 큼을 보여주고 있다. HACF는 ACF와 마찬가지로 요오드 흡착이나 메틸렌블루 탈색 등 액상흡착에서 뛰어난 흡착능력을 보여 주었다. 특히 hollow ACF는 분자체와 마찬가지로 혼합물의 분리 등에 효과적으로 사용될 수 있을 것으로 전망된다.

**Abstract**—Hollow carbon fiber was prepared from petroleum pitch and activated by steam for the production of new type adsorbent. The hollow activated carbon fibers (HACF) showed 800-2100 m<sup>2</sup>/g of specific surface area. All the adsorption isotherms of HACFs were Type I. The external surface area of 70% burn-off HACF was only about 1.5% of total surface area, which means that the micropore volume is very large. HACFs have excellent iodine adsorption and methylene blue decolorization capacities like an ordinary activated carbon fibers in solution. Especially, it is expected that HACF can be used for the separation of various mixtures as molecular sieves.

### 1. 서 론

최근에 소개되고 있는 섬유상 활성탄소(fibrous active carbon 혹은 activated carbon fiber)는 탄소섬유를 활성화하여 만들어 표면 및 내부에 발달한 미세공들이 대부분 10 Å미만이므로 흡착이 매우 신속히 이루어지고 비표면적이 대단히 커서 흡착능력이 매우 우수한 새로운 타입의 흡착제이다. 뿐만 아니라, 섬유로서의 특성을 그

대로 보유하고 있어서 가벼우면서도 투과저항이 적고 내열성인 특수천을 직조하여 방독, 방화복에 사용함은 물론, 부직포, 종이 등의 형태로 액상 오염물질, 기상 오염물질, 악취 등의 흡착 제거에 널리 쓰일 수 있고, 금속 침착을 통하여 고성능 촉매담체로 쓰일 수 있는 등 그 응용 범위가 급속도로 확대될 전망이다.

본 실험에서는 핏치계 탄소섬유를 활성화하여 활성탄소섬유를 만들고 요오드 흡착, 메틸렌블루 탈색실험을

통하여 이들의 액상흡착능력이 분말 또는 입상활성탄에 비하여 대단히 우수함을 보고한 바 있다[1, 2]. 본 실험실에서는 또한 속이 빈 핏치계 중공(hollow)탄소섬유를 만들고 이들의 물리적 특성치들을 보고한 바 있다[3]. 본래 중공탄소섬유는 탄성율이 우수한 탄소섬유를 개발하여 신소재 복합재를 만드는데 목적이 있었다.

본 연구는 핏치계 중공탄소섬유를 활성화하여 중공활성탄소섬유(HACF)를 만들면 우수한 능력의 섬유상 흡착제를 개발할 수 있을 뿐만 아니라, 미세공을 통과하는 물질과 통과하지 못하는 물질의 혼합물을 분리하는데 유용하게 사용될 수 있고, 중공내에 미생물 등을 고정화시켜 새로운 생물공정시스템을 개발할 수 있으리라는 전망이 있어서 수행되고 있으며, 이번에는 우선 활성화조건을 달리한 등급별 중공활성탄소섬유를 만들고 등온흡착곡선을 측정하여 비표면적과 미세공부피 등을 계산하고, 요오드 흡착, 메틸렌블루 탈색실험을 통하여 이들의 흡착능력과 특성을 일반활성탄소섬유와 비교하는데 목적이 있다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

실험에 사용한 핏치계 중공탄소섬유는 전보[3]에서 보고된 대로, 정유공장의 납사 분해 잔유물(naphtha cracking bottom oil)을 개질하여 방사성이 좋은 프리커서(precursor)핏치를 만들고 이를 본 실험실에서 고안한 이중원통형 방사기(annular type spinnerette)로 용융방사하여 중공핏치섬유를 얻은 후, 일반탄소섬유 제조시와 같이 안정화, 탄화공정을 거쳐 만들었다. 이렇게 하여 만든 중공탄소섬유가 Fig. 1의 (a)와 같으며, 섬유의 평균외경은 40  $\mu\text{m}$ , 평균내경은 20  $\mu\text{m}$ 이며 평균두께는 약 10  $\mu\text{m}$ 로서 비교적 균일하였다. Fig. 1의 (b)에는 중공탄소섬유의 단면을 확대한 사진으로서 중공이 매우 매끈하게 제조되었음을 알 수 있다. 이들의 인장강도는 평균 74  $\text{kg}/\text{mm}^2$ 으로서 본 실험실에서 만든 일반탄소섬유의 84  $\text{kg}/\text{mm}^2$ 보다는 다소 떨어지나 탄성율은 평균 6.1  $\text{ton}/\text{mm}^2$ 로서 일반탄소섬유의 5.2  $\text{ton}/\text{mm}^2$ 보다는 우수했다.

### 2-2. 실험방법

중공탄소섬유의 활성화는 이전에 보고[2]한 바와 같이 전기로 가열되는 활성화로의 석영관내에 시료를 채우고 반응가스를 공급하여 burn-off시킴으로서 진행되며 활성화정도는 활성화온도, 활성화시간, 반응가스의 농도와 유량 등을 조절함으로써 이루어진다. 활성화가 완료되면 무게를 달아서 burn-off %와 수율을 계산한다.



(a)



(b)

Fig. 1. (a) Pitch-based hollow carbon fiber and (b) enlarged view of hollow.

중공활성탄소섬유의 비표면적과 총 세공부피는 비표면적 측정장치(Autosorb-1, model AS-1, Quantachrome, USA)를 사용하여 질소의 등온흡착곡선을 측정하여 구하였다. 즉, 시료를 200°C에서 하룻밤 동안 탈착하여 고진공상태로 한 후, 77 K에서 상대압력변화에 대한 질소 흡착량을 측정하고 BET식을 적용하여 구하였다. 미세공의 부피와 외부 표면적(external surface area-mesopores, macropores 및 external surface를 다 포함하는 nonmicroporous surface)은 등온흡착곡선에  $\alpha_s$ 법[4]을 적용하여 구하였다.

흡착제의 성능을 평가하는 요오드 흡착력과 메틸렌블루 탈색력은 한국공업규격[5]에 따라 측정하였다. 즉, 흡착실험은 0.1 N 요오드용액 50 ml에 0.5 g의 시료를 넣고 25°C에서 15분 동안 100 rpm으로 진탕시킨 후 상등액 10 ml를 취하여 0.1 N 티오황산나트륨으로 적정하고 환

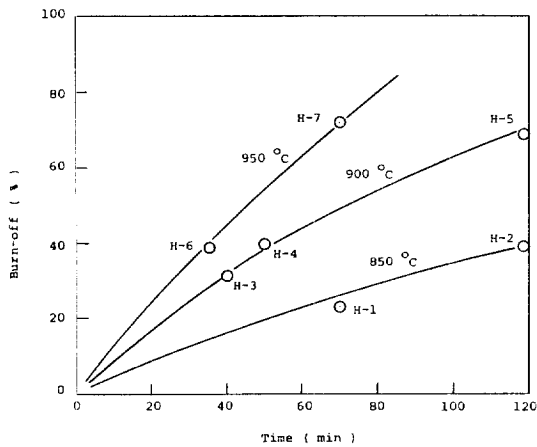


Fig. 2. Burn-off of pitch-based hollow carbon fiber with respect to activation time.

산식에 의하여 요오드 흡착량(mg/g)을 계산하였으며, 탈색실험은 1200 ppm의 메틸렌블루 용액이 부피가 각각 다르게 들어있는 삼각플라스크에 시료 0.2 g씩을 넣고 25°C 에서 30분 동안 100 rpm으로 진탕시키면서 진한 청색이 무색으로 탈색되는 과정에서 활성탄소섬유 g당 탈색되는 메틸렌블루의 부피(ml/g)를 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1. 중공활성탄소섬유의 제조

활성화시간, 활성화온도, 활성화가스의 농도 등을 변 화시키면서 중공활성탄소섬유를 제조하였으며, Fig. 2에 이들 변수에 대한 탄소섬유의 burn-off %를 나타내었다. 활성화 시간이나 온도가 증가하면 burn-off가 증가하는 경향은 이전에 보고[2]한 일반탄소섬유의 경우와 같으나 중공탄소섬유가 일반탄소섬유보다 열에 더 안정함을 알 수 있었다. 이와 같이 반응속도가 느린 결과가 수 율이 더 우수한 것으로 나타날지 혹은 일정한 burn-off %를 얻기 위해서 시간이 더 걸리는지는 이들의 비표면 적과 흡착능력을 시험한 후에 판별될 것이다. 다만 이전의 일반탄소섬유의 활성화에서는 수증기/질소의 비가 0.45인데 비하여 본 실험에서는 0.16인 점을 고려하면 수율을 직접 비교하기는 쉽지 않지만, 활성화가스의 농 도에 대한 영향을 검토했던 보고[6]와 비교하면 동일한 활성화시간, 활성화온도, 활성화농도에서는 두 경우가 거의 비슷하였다. 중공활성탄소섬유의 미세공도와 흡 착능력을 비교하기 위해서 활성화하지 않은 원료탄소 섬유(H-0) 및 활성화조건이 다른 7종(H-1~H-7)의 중 공활성탄소섬유를 선택했으며, 이들 중 H-2, H-4, H-6는 burn-off가 약 40%로 거의 같지만 제조조건이 다른 경

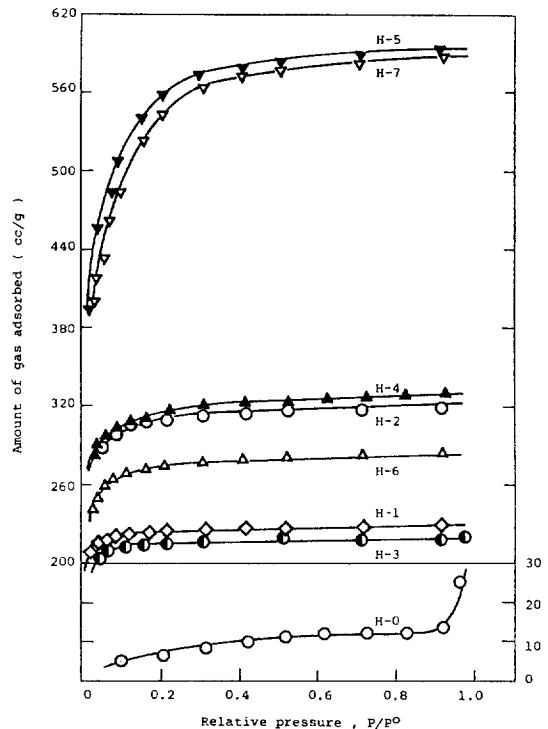


Fig. 3. The amount of nitrogen adsorbed at 77 K on hollow activated carbon fibers.

우이다.

#### 3-2. 등온흡착곡선

Fig. 3에 77 K에서의 질소흡착에 의한 등온흡착곡선을 도시하였다. 그림으로부터 활성탄소섬유의 등온흡착곡 선들은 원료인 H-0를 제외하고는 모두가 Type I을 보 여주며 탈착시에 hysteresis현상이 전혀 나타나지 않음 으로서 핏치계 탄소섬유에 발달된 세공들은 일반활성 탄소섬유와 마찬가지로 burn-off에 관계없이 대부분 미 세공임을 알 수 있었다. 이제는 Fig. 3과 같은 Type I 등온흡착곡선의 초기부분은 미세공채움(micropore filling)을 나타내고 높은 상대압력에서의 평평한 기울기는 mesopores나 macropores 또는 겉표면을 포함하는 non-microporous표면에 대한 다층 흡착을 나타낸다는 사실 이 널리 인정받게 되었다. 특히, 낮은 상대압력에서 많은 흡착량을 보이고 있음은 Everett와 Powl[7]이 주장한 바와 같이 미세공사이의 potential fields가 중첩되어 있어서 미세공벽과 질소분자 사이의 상호작용에너지가 증강되었기 때문으로 해석된다. 그림에서는 burn-off가 클수록 질소흡착량이 증가했지만, 또한 burn-off %가 같은 H-2, H-4, H-6의 흡착량이 서로 다를 수 있다.

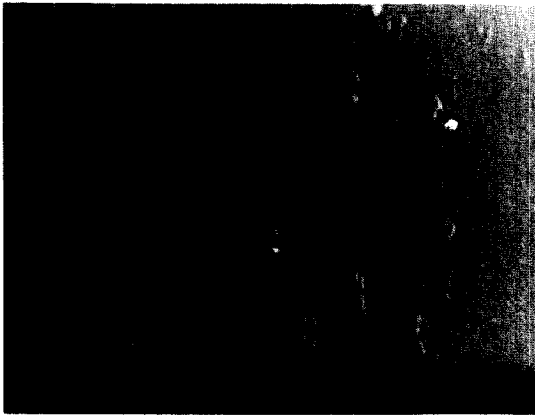


Fig. 4. Enlarged view of Fig. 1(b).

이것은 같은 burn-off %라도 활성화조건에 따라서 발달된 미세공의 크기나 구조가 다를 것임을 시사하고 있으며 흡착능력이 또한 다를 것임을 암시하고 있다. 원료탄소섬유(H-0)의 경우, 일반탄소섬유는 질소를 전혀 흡착하지 않는데 비하여 중공탄소섬유는 약간의 질소를 흡착하였다. 핏치계 탄소섬유의 표면이 non-porous하다는 사실과 등온흡착곡선이 Type IV와 유사함을 고려하면 질소흡착은 mesopores속으로의 모세관 응축현상에 의하여 진행됨을 알 수 있는데 중공의 크기는 20  $\mu\text{m}$ 나 되므로 중공으로 흡착되었다고 볼 수는 없다. 즉, 중공은 non-porous 표면과 같으므로 mesopores는 중공이 아닌 다른 곳에서 찾아보아야 한다. Fig. 4는 Fig. 1을 다시 크게 확대한 사진으로서 단면 여기저기에 mesopores들이 산재하고 있음을 보여준다. 그리고 이러한 세공들은 중공탄소섬유의 제조시 내부로 공급되었던 질소가 새어나가면서 발달된 것으로 믿어진다. 이러한 mesopores의 흡착 메카니즘은 흡착능력과 연계하여 분석되어야 한다.

### 3-3. 미세공부피와 비표면적

DR식[8]이 미세공부피를 결정하는데 많이 이용되고 있지만 선형 DR-plot로부터 몇 가지 형태의 편차가 발생함은 미세공부피를 정확히 평가하는데 문제가 되므로, 측정하고자 하는 물질의 등온흡착곡선 모양과 non-porous 고체의 표준등온흡착곡선의 모양을 비교하는 t-plot과  $\alpha_s$ -plot법이 미세공부피와 nonmicroporous 표면을 측정하는데 더 많이 이용된다. t-Plot나  $\alpha_s$ -plot를 이용할 때는 표준등온흡착곡선의 선택이 매우 중요하다. 얼마전까지는 이 표준등온흡착곡선은 측정하려는 물질과 같은 BET C수치를 가져야만 하는 것으로 알려졌었다. 그런데, 최근에 IUPAC(International Union of

Table 1. Standard data for the adsorption of nitrogen at 77 K on carbon A[10]

Relative pressure $P/P_o$	$\alpha_s$ ( $=n/n_{0.4}$ )	Relative pressure $P/P_o$	$\alpha_s$ ( $=n/n_{0.4}$ )	Relative pressure $P/P_o$	$\alpha_s$ ( $=n/n_{0.4}$ )
0.005	0.51	0.18	0.75	0.44	1.05
0.01	0.54	0.20	0.78	0.46	1.07
0.02	0.57	0.22	0.79	0.50	1.11
0.03	0.59	0.24	0.81	0.54	1.17
0.04	0.61	0.26	0.83	0.60	1.26
0.05	0.63	0.28	0.85	0.64	1.33
0.06	0.64	0.30	0.88	0.70	1.45
0.07	0.65	0.32	0.90	0.74	1.54
0.08	0.66	0.34	0.93	0.80	1.69
0.10	0.68	0.36	0.95	0.84	1.79
0.12	0.70	0.38	0.98	0.90	2.05
0.14	0.71	0.40	1.00	0.94	2.44
0.16	0.73	0.42	1.02		

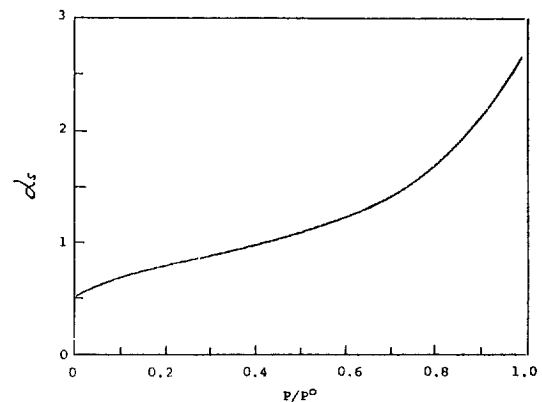
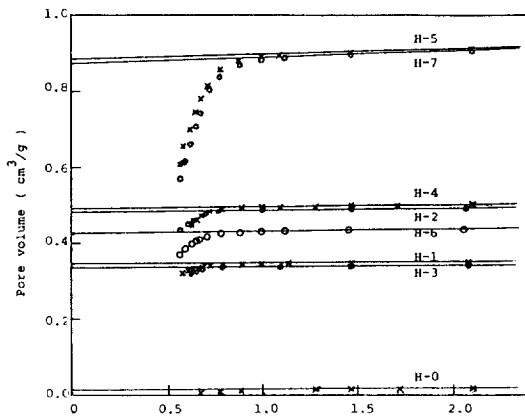


Fig. 5. Standard adsorption isotherm of nitrogen at 77 K on nonporous reference adsorbent (Carbon A).

$$Y = 0.552 + 0.922X + 1.956X^2 - 5.602X^3 + 4.946X^4$$

$$(Y = \alpha_s, X = P/P_o).$$

Pure and Applied Chemistry)에서는 표준등온흡착곡선은 똑같은 C값을 갖는 Type II 등온흡착곡선을 선택할 것이 아니라 특정한 microporous 고체에 대하여는 특정한 흡착제에서 선택해야 함을 추천하고 있다[9]. 즉, 이전에는 탄소흡착제에 대한 표준등온흡착곡선은 흑연화한 carbon black에 질소를 흡착한 경우를 이용하였으나 흑연화한 carbon black은 활성탄소와는 구조가 판이하게 다르므로 활성탄소의 미세공부피나 비표면적을 측정하기 위한  $\alpha_s$ -plot에 이용되는 표준등온흡착곡선은 바로 활성탄소를 계속 높은 온도로 가열하여 만든 nonmicroporous 표준고체로부터 얻어야 한다는 것이다. Rodriguez-Reinoso 등[10]이 활성탄소를 2073


 Fig. 6.  $\alpha_s$  plot of hollow activated carbon fibers.

K까지 가열하여 Carbon A(표면적  $4.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $C=350$ )를 만들고 이것을 표준물질로 사용함이 적절하다고 보고 하였으며 IUPAC도 이를 공인하고 있다.

Table 1에 Carbon A에 대한 질소흡착의 표준 data를 정리하였으며, Fig. 5에는 Table 1의 상대압력과  $\alpha_s$ 와의 관계를 도식하여  $\alpha_s$ -plot의 기준이 되도록 하였다. 이제, Table 1의 상대압력에 대한  $\alpha_s$ 값들을 Fig. 5에서 선택 하고 Fig. 3의 질소흡착량을 액체질소량으로 환산하여  $\alpha_s$ -plot를 완성하면 Fig. 6을 얻게 된다. 그리고 그림에서와 같이 높은 상대압력에서 점선을 작도하면 절편값이 미세공부피를 나타내고 점선의 기울기로부터는 nonmicroporous표면적을 얻게 된다. 이들의 결과를 Table 2에 정리하였다. Table 2에는 비표면적 측정장치에 의하여 얻어진 BET비표면적과 총 세공부피( $V_{BET}$ )가 또한 정리되어 있다.

Table 2로부터 비표면적 측정장치를 사용할 경우, 원료중공탄소섬유(H-0)는  $0.29 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이나 되는 총 세공부피를 소유하고 있는 것처럼 보이나, 탄소섬유의 표면이 매우 매끈하고  $\alpha_s$ -법으로 측정된 미세공부피가  $0.016 \text{ cm}^3/\text{g}$ 에 지나지 않음을 볼 때, 위의 측정치는 단순히 중공에 액체질소가 채워진 것이기 보다는 Fig. 4에 보인 것처럼 제조시에 발달된 약간의 mesopores들에 의하여 흡착된 결과라고 판단된다. 따라서, 총 세공부피와 관련이 있는 비표면적값  $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 도 실제의 비표면적값이라고 생각할 수 있었다. 즉, 일반탄소섬유의 기하학적 비표면적이  $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 상기해보면 중공탄소섬유의 경우도 내부표면적을 고려하더라도  $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$  미만으로 계산된다. 그러므로  $\alpha_s$ -법으로 계산된  $3.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 도 올바른 측정값은 아니라고 판단된다.

H-1이하 활성화된 중공탄소섬유들은 H-0보다는 월

 Table 2. Specific surface area S and micropore volume V of pitch-based HACF measured by BET and reduced standard adsorption method ( $\alpha_s$ )

Ref.	Burn-off (wt %)	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{ext}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{BET}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V\alpha_s$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
H-0	0	35	3.2	0.29	0.016
H-1	23.0	820	2.9	0.36	0.348
H-2	39.0	1210	7.8	0.49	0.480
H-3	31.0	920	2.2	0.39	0.338
H-4	40.0	1195	11.0	0.51	0.493
H-5	69.0	2105	25.6	0.92	0.882
H-6	38.0	1025	8.0	0.44	0.427
H-7	72.0	2020	28.7	0.91	0.871

등한 비표면적과 총 세공부피( $V_{BET}$ )값들을 보여주고 있다.  $\alpha_s$ -법으로 측정된 외부표면적( $S_{ext}$ )과 비교할 때 이들은 내부 미세공들에 의하여 흡착된 질소량에 의하여 계산되었음이 분명하며  $\alpha_s$ -법으로 측정된 미세공부피와 비교하여 보아도 역시 비표면적이 대단히 증가했음을 알 수 있다. 또한 미세공부피와 총 세공부피를 비교해 볼 때 중공탄소섬유임에도 불구하고 상당히 일치하고 있음은 중공활성탄소섬유에 발달된 세공들은 거의가 미세공들임을 확실히 하고 있다. 그런데 H-5 및 H-7과 같이 burn-off %가 약 70%정도까지 증가하면 외부 표면적값도  $26\text{-}29 \text{ m}^2/\text{g}$ 까지 증가하며 미세공부피와 총 세공부피에서도 약간이나마 편차가 발생하여 얼마만큼의 mesopores가 발생한 것으로 짐작된다. 그러나 이들은 전체의 1.5% 미만이었으며, H-5는 전체 비표면적이 H-7보다 약간 크지만 외부 표면적은 오히려 약간 작으므로 미세공이 더 많음을 알 수 있다. 한편, 일반탄소섬유의 활성화에서는 비표면적이  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 넘어서면 mesopores들이 많이 발달한다고 보고[2]한 바 있는데, 본 연구와 비교하면 전보에서는 반응가스의 농도가 45%로서 매우 컸던 반면에 본 연구에서는 반응가스의 농도가 16%이었기 때문에 mesopores의 발달이 제한받은 것으로 판단된다.

Fig. 7은 burn-off와 비표면적과의 관계를 도식한 것으로 burn-off가 진행됨에 따라 비표면적은 원점으로부터 선형으로 증가하였으며 약 70%의 burn-off에서는  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이나 되는 큰 비표면적값을 볼 수 있고, 약 40%의 burn-off에서도  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적을 보이고 있어서 활성화된 중공탄소섬유도 일반활성탄소섬유와 마찬가지로 대단히 우수한 흡착력을 나타낼 것으로 판단된다.

한편, H-2, H-4, H-6는 burn-off %가 유사하지만 비표면적값이나 미세공부피에서 차이가 발생하였다. 이

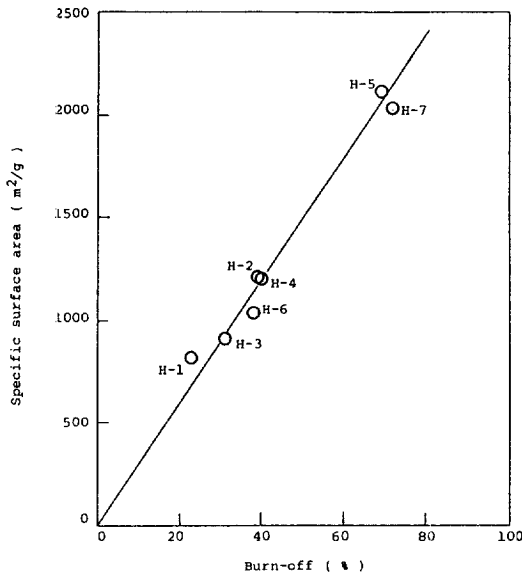


Fig. 7. Specific surface area of hollow activated carbon fiber with respect to burn-off.

것은 활성화온도와 시간이 서로 달랐기 때문에 발달된 미세공의 크기와 모양에서 차이가 있을 수 있음을 뜻하며, 따라서 흡착능력에서도 서로 다를 것임을 시사하고 있다. 이것은 또한 미세공크기분포가 측정되어야 함을 제시하고 있다. 만약, 활성화조건에 따라서 미세공크기분포가 분석된다면 미세공의 크기를 조절한 활성탄소섬유를 만들 수 있을 것으로 믿어진다. 900°C에서 만든 H-5와 950°C에서 만든 H-7을 비교해 볼 때, H-5가 약간 낮은 burn-off %이면서도 더 큰 비표면적값을 보이는 비표면적을 크게 하기 위해서는 활성화시간을 연장해야 됨을 시사한 것이며, H-2와 H-6을 비교할 때도 같은 결과를 얻게 된다.

### 3-4. 액상흡착

활성화된 중공탄소섬유를 흡착제로 하여 용액으로부터의 요오드 흡착과 메틸렌블루 탈색실험결과가 Table 3과 같다.

Table 3으로부터 활성화가 안 된 중공탄소섬유(H-0)가 약 500 mg/g이나 되는 요오드를 흡착함을 알 수 있다. 일반활성탄소섬유는 표면이 매우 매끈하고 활성점이 없어서 요오드를 전혀 흡착하지 않았던 사실과 견주어 볼 때, 중공탄소섬유가 이렇게 많은 양의 요오드를 흡착한 것은 일부는 제조시 발달되는 mesopores에 모세관 응축현상으로 흡착되었다고 볼 수 있지만 대부분은 중공속에서 흡착되었다고 판단되는데, 이것은 중공 내벽이 매끈하게 보이는 것과는 달리 요오드를 흡착하는 작용

Table 3. Iodine adsorption and methylene blue decolorization of HACF from aqueous solution

Ref.	Iodine adsorption (mg/g)	Methylene blue decolorization (ml/g)
H-0	495	0
H-1	1220	33
H-2	1370	160
H-3	1030	55
H-4	1160	140
H-5	1635	380
H-6	1330	190
H-7	1670	300

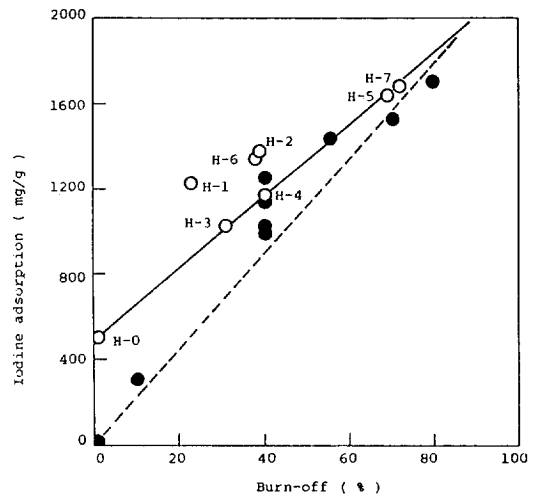


Fig. 8. Iodine adsorption capacity of hollow activated carbon fiber with respect to burn-off.

○-HACF, ●-ACF

기들이 존재할 가능성을 시사하기도 한다. 분자가 큰 메틸렌블루인 경우는 일반탄소섬유에서와 마찬가지로, H-0에서는 전혀 탈색이 일어나지 않았다. 그러므로, 메틸렌블루는 활성화가 이루어진 탄소섬유의 활성점에서 요오드와는 또 다른 메커니즘으로 흡착이 이루어지는 것으로 믿어진다.

Fig. 8과 9에 burn-off와 액상흡착력과 관계를 도시한 바, HACF의 액상흡착능력은 ACF와 마찬가지로 burn-off의 증가에 따라 선형으로 증가하지만, burn-off가 증가할수록 HACF의 요오드 흡착능력이 ACF에 접근하고 있음은 중공이나, 제조시에 발달한 일부 세공들의 역할은 활성화로 발달한 미세공들에 비하여 약해지기 때문으로 판단된다. 메틸렌블루의 탈색인 경우는 HACF의 중공은 처음에는 아무 역할을 하지 못하다가 burn-off가 20%를 넘어서면 요오드 흡착량과 비례하여

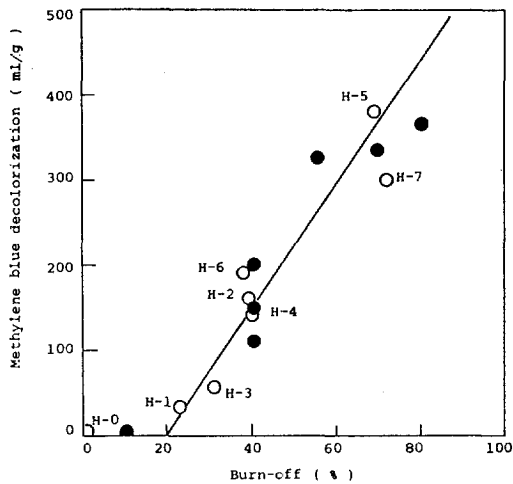


Fig. 9. Methylene blue decolorization of hollow activated carbon fiber with respect to burn-off.

○-HACF, ●-ACF

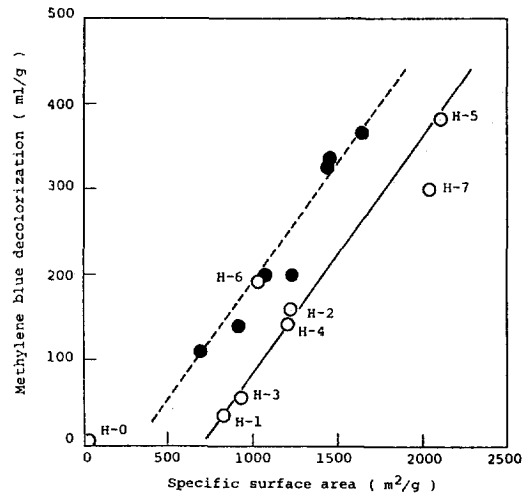


Fig. 11. Methylene blue decolorization of hollow activated carbon fiber with respect to specific surface area.

○-HACF, ●-ACF

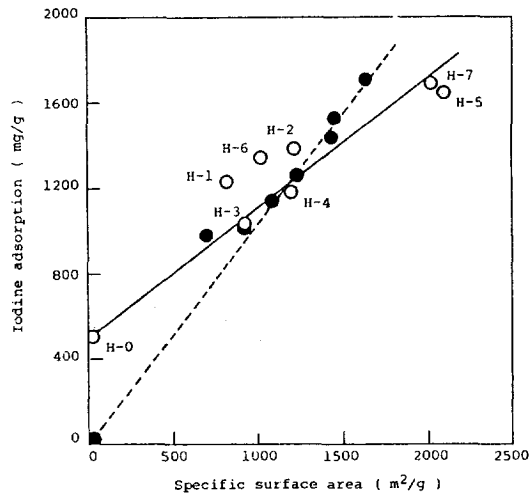


Fig. 10. Iodine adsorption capacity of hollow activated carbon fiber with respect to specific surface area.

○-HACF, ●-ACF

증가함으로서 메틸렌블루를 흡착할 수 있는 활성점 또는 표면흡착점은 적어도 20% 이상의 burn-off를 요구하는데 이 때의 흡착메카니즘은 아직까지 알려지지 않았으나 용액의 물리화학적 성질과 미세공의 크기에 관련있는 것 같다. 그림의 직선에서 벗어나는 측정값들은 같은 burn-off에서도 발달된 미세공들의 크기와 구조가 제조 조건에 따라 다르기 때문이다.

일반적으로, 양질의 활성탄의 요오드 흡착력이 1100 mg/g, 메틸렌블루 탈색력이 200 ml/g이므로 HACF는

약 40%의 burn-off에서부터 요오드 흡착력이, 약 50%의 burn-off에서부터 메틸렌블루 탈색력이 활성탄보다 더 우수하다고 볼 수 있다.

Fig. 10, 11은 비표면적과 액상흡착력과의 관계를 도시한 것으로, 역시 비표면적이 증가함에 따라 흡착력이 증가하지만 burn-off의 경우와는 약간 다른 관계를 보이고 있다. 즉, Fig. 10의 HACF의 요오드 흡착력은 비표면적이 1200 m<sup>2</sup>/g 이상이 되면 일반활성탄소섬유에 비하여 열등해지므로 과도한 burn-off는 중공활성탄소섬유의 흡착력 감소현상을 일으킴과 동시에 중공 또는 일부 mesopores에서의 흡착량은 내부 미세공에 의한 흡착량에 비하여 무시될 만한 양으로 판단된다. 그리고, Fig. 11의 메틸렌블루의 경우는 같은 비표면적에서는 ACF가 HACF보다도 우수한 것으로 나타났다. 이것은 활성화 초기의 HACF의 중공이나 일부세공들은 비표면적의 수치를 늘렸을 뿐이지 실제로 흡착에는 작용하지 못했음을 나타내는 것이다. 그러나, Fig 10과 함께 검토할 때 중공활성탄소섬유는 burn-off %가 낮을 때는 요오드의 흡착량이 크므로 일반활성탄소섬유보다는 우수하며, 특히, 이 때는 수율도 높아서 경제성도 좋을 것으로 믿어진다. 또한 속이 비어 있으므로 미생물을 고정화한다던가 혼합물의 분리에 응용하면 재미있는 결과들이 얻어질 것으로 전망된다.

H-2, H-4, H-6과 같이 burn-off %가 같은 HACF의 액상흡착력은 예상대로 활성화조건에 따라 달랐다. 특이한 것은 요오드 흡착량은 활성화온도가 낮아도 오랜 시간 활성화한 H-2에서 최대흡착량을 보이는 반면, 메

틸렌블루는 활성화시간이 짧으나 높은 온도에서 활성화된 H-6에서 더 많은 흡착량을 보여줌으로서, 흡착질은 흡착제의 세공의 모양이나 세공크기분포(pore size distribution)와는 상호 밀접한 관계가 있음을 시사하고 있다. 대체로, H-2와 같이 낮은 온도와 긴 활성화시간에서 제조한 ACF는 불규칙한 미세공 모양과 크기를 소유하고 있으며, H-6과 같이 높은 온도와 짧은 활성화시간에 제조된 ACF는 균일한 크기의 원형 미세공을 소유하고 있음이 밝혀졌다[11].

H-5와 H-7을 비교해 보면 요오드 흡착력은 burn-off에 비례하고 있는데 mesopores를 포함하는 외부표면적이 다소 작은 H-5가 분자량이 큰 메틸렌블루를 월등히 많이 흡착하고 있음으로 용액상의 메틸렌블루의 흡착거동은 미세공의 모양과 크기분포, 흡착제의 활성화점과의 관계 등 예상보다 복잡한 물리화학현상에 의존할 것으로 판단되며 자세한 흡착메커니즘 규명을 위해서는 별도의 연구가 수행되어야 할 것이다.

#### 4. 결 론

석유 정제 핏치로부터 중공탄소섬유를 만들고 이를 스팀으로 활성화하여 중공활성탄소섬유(HACF)를 제조하여 이들의 미세공도와 흡착특성을 검토한 결과, 등온흡착곡선은 미세공만을 소유하고 있는 Type I을 보여주었으며, 이들로부터 구한 비표면적과 세공부피는 burn-off에 비례했고, 액상에서의 요오드 흡착 및 메틸렌블루 탈색능력이 뛰어났다. 그러나, 같은 burn-off라 하더라도 흡착능력에서 차이를 보이고 있음은 일반활성탄소섬유와 마찬가지로 제조조건이 다르면 발달되는 미세공의 모양이나 크기분포가 다르기 때문이다. 비표면적이 1200 m<sup>2</sup>/g일 때까지는 일반활성탄소섬유에 비하여 중공활성탄소섬유의 요오드 흡착능력이 다소 우수한 것으로 나타났다. 이것은 중공활성탄소섬유를 만들 때 주입한 질소의 배출로 야기된 약간의 mesopores 때문이기도 하지만, 중공의 내벽에는 요오드를 흡착하는 작용기가 있는 것 같다.

Burn-off가 증가하면 내부 미세공부피가 급증하여 중공이나 mesopores에 의한 부피는 무시할 만하므로 중공활성탄소섬유의 흡착성능은 일반활성탄소섬유와 같아진다. 그러나, 중공활성탄소섬유는 기상, 액상의 혼합

물을 선택적으로 분리하거나 미생물의 고정화 등 응용성이 다양할 것으로 전망된다.

#### 감 사

이 논문은 1991년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었습니다. 지원에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Ryu, S. K., Rhee, B. S., Lee, J. K., Lee, D. W., Pusset, N. and Ehrburger, P.: "Adsorption Characteristics of Activated Pitch-based Carbon Fibers", Carbon '90, Paris, France (1990).
2. Kim, Y. O., Ko, K. R., Park, Y. T. and Ryu, S. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 347(1992).
3. Rhee, B. S., Ryu, S. K., In, S. J. and Kim, J. P.: "The Mechanical Properties and Structures of Pitch-based Hollow Carbon Fibers", International Symposium on Carbon, Tshukuba, Japan (1990).
4. Jaroniec, M., Madey, R., Choma, J., McEnaney, B. and Mays, T. J.: *Carbon*, **27**, 77(1989).
5. KS-M-1802, JIS-K-1474 (1975).
6. Lee, D. W., Lee, J. K., Rhee, B. S. and Ryu, S. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **27**, 777(1989).
7. Everett, D. J. and Powl, J. C.: *Faraday Trans. I*, **72**, 619(1976).
8. Dubinin, M. M. and Radushkevich, L. V.: *Proc. Acad. Sci. USSR*, **55**, 331(1947); Dubinin, M. M.: *Russ. J. Phys. Chem.*, **39**, 697(1965).
9. Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J. and Siemieniowska, T.: *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603(1985).
10. Rodriguez-Reinoso, F., Martin-Martinez, J. M., Prado-Burguete, C. and McEnaney, B.: *J. Physical Chemistry*, **91**, 515(1987).
11. Ryu, S. K., Jin, H. K., Rhee, B. S. and Endo, M.: "TEM Study of Pitch-based Activated Carbon Fibers", Twentieth Biennial Conference on Carbon, Santa Barbara, USA(1991).